

(5)

Int. Cl. 2:

271 N 9/36

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(11)

Offenlegungsschrift

27 17 440

(21)

Aktenzeichen: P 27 17 440.9

(22)

Anmeldetag: 20. 4. 77

(23)

Offenlegungstag: 1. 12. 77

(30)

Unionspriorität:

(27) (33) (31)

17. 5. 76 Schweiz 6153-76

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom
6 JAN. 1978

(54)

Bezeichnung: Herbizide Mittel

(71)

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder: Rupp, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6240 Königstein;
Finke, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Fischbach;
Bieringer, Hermann, Dipl.-Biologe Dr., 6239 Vockenhausen;
Langelüddeke, Peter, Dipl.-Landw. Dr., 6239 Diedenbergen

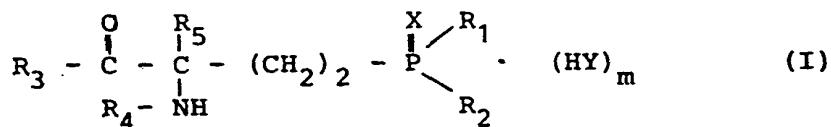
DT 27 17 440 A 1

11. 77 709 848/752

DT 27 17 440 A 1

Ansprüche:

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I



worin

- R₁ Methyl, das gegebenenfalls 1- bis 3-mal halogeniert, vorzugsweise chloriert sein kann,
- R₂ -OH, -SH, -OMe oder -SMe (wobei Me das Äquivalent einer anorganischen oder organischen Base ist),
- R₃
 - a) -OH, -SH, -OMe oder -SMe,
 - b) (C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₃-C₆)-Alkinyloxy, Phenoxy, Phenoxyphenoxy oder Benzyl-oxy sowie die entsprechenden Thioanaloga dieser Reste, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF₃, NH₂, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxyl, (C₁-C₆)-Alkoxy carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino oder Morpholino substituiert sein können,
 - c) Amino, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₇-C₁₀)-Phenalkylamino, Di-(C₇-C₁₀)-phenalkylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen oder Carboxyl substituiert sein können, Hydrazino, S-(C₁-C₄)-Alkylhydrazino, S,S-Di-(C₁-C₄)alkylhydrazino, (C₁-C₁₂)-Acyloxy, Halogen-(C₁-C₁₂)-acyloxy, Piperidono, Pyrrolidino, Piperazino, Morpholino oder Anilino, das gegebenenfalls im Phenylring ein- bis zweimal durch (C₁-C₄)-Alkyl, F, Cl, Br, NO₂, OH, CCl₃, CF₃, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₄)-Alkoxy, Phenoxy oder Phenylamino substituiert sein kann,

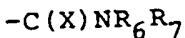
709848/0752

- 20 -

HOE 76/F 108

2

R₄ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Acyl, Halogen-(C₁-C₄)-acyl, Benzoyl
oder Reste der Formel



R₅ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R₆ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,

R₇ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls
im Phenylring substituiert, vorzugsweise ein- bis zweimal
substituiert ist durch (C₁-C₄)-Alkyl, F, Cl, Br, NO₂, CCl₃,

CF₃,

X Sauerstoff oder Schwefel,

Y das Anion einer anorganischen oder organischen Säure mit
einer Dissoziationskonstante >10⁻³,

m 0, 1/2 oder 1

bedeuten.

2. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, da-
durch gekennzeichnet, daß man die befallenen Flächen mit einer
wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 behandelt.
3. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure.
4. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-
phosphinsäurehydrexchlorid.
5. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-
phosphinsäure-dinatriumsalz.
6. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-
phosphinsäure-mononatriumsalz.
7. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an (3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-
phosphinsäure-mono-(isopropylammonium)salz.

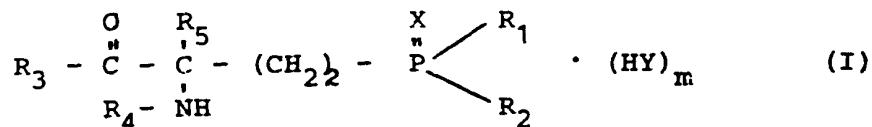
709848/0752

2717440

8. Herbizid s Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an $\text{[}(3\text{-Amino-3-carboxy)\text{-propyl-}1\overline{\beta}\text{-methyl-}}\text{phosphinsäure-mono(n-butylammonium)salz.}$
9. Herbicides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an $\text{[}(3\text{-Amino-3-carboxy)\text{-propyl-}1\overline{\beta}\text{-methyl-}}\text{phosphinsäure-diammoniumsalz.}$

709848/0752

Gegenstand der Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch ihren Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- R_1 Methyl, das gegebenenfalls 1- bis 3-mal halogeniert, vorzugsweise chloriert sein kann,
- R_2 $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OMe}$ oder $-\text{SMe}$ (wobei Me das Äquivalent einer anorganischen oder organischen Base ist),
- R_3 a) $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OMe}$ oder $-\text{SMe}$,
b) $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkoxy, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ -Cycloalkoxy, $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkenyloxy, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Alkinyloxy, Phenoxy, Phenoxyphenoxy oder Benzyloxy sowie die entsprechenden Thioanaloga dieser Reste, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, Halogen, CF_3 , NH_2 , NO_2 , $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy, Carboxyl, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -Alkoxy-carbonyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylamino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino oder Morpholino substituiert sein können,
c) Amino, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylamino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, $(\text{C}_7\text{-C}_{10})$ -Phenalkylamino, Di- $(\text{C}_7\text{-C}_{10})$ -phenalkylamino, wobei die genannten Gruppen ihrerseits durch OH, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylamino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy, Halogen oder Carboxyl substituiert sein können, Hydrazino, β - $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylhydrazino, β,β -Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylhydrazino, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ Acyl-oxy, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -acyloxy, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino, Morpholino oder Anilino, das gegebenenfalls im Phenylring ein- bis zweimal durch $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, F, Cl, Br, NO_2 , OH, CCl_3 , CF_3 , $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylamino, Di- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkylamino, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy, Phenoxy oder Phenylamino substituiert sein kann,
- R_4 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Acyl, Halogen- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -acyl, Benzoyl oder Reste der Formel

 $-\text{C}(\text{X})\text{NR}_6\text{R}_7$

709848/0752

- R₅ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,
R₆ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,
R₇ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls im Phenylring substituiert, vorzugsweise ein- bis zweimal substituiert ist durch (C₁-C₄)-Alkyl, F, Cl, Br, NO₂, CCl₃, CF₃,
X Sauerstoff oder Schwefel,
Y das Anion einer anorganischen oder organischen Säure mit einer Dissoziationskonstante > 10⁻³,
m 0, 1/2 oder 1
bedeuten.

Die für R₃ genannten aliphatischen Gruppen sind, sofern sie substituiert sind, vorzugsweise ein- bis dreimal, insbesondere einmal substituiert durch Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy und/oder Halogen, insbesondere Chlor. Die aromatischen Gruppen können ein- bis dreimal, vorzugsweise ein- oder zweimal substituiert sein, vorzugsweise durch Halogen, insbesondere Chlor, durch CF₃, (C₁-C₂)-Alkoxy, Nitro, Amino, (C₁-C₂)-Alkylamino, Di-(C₁-C₂)-alkylamino, Carboxyl und/oder Carboxyalkyl mit bis zu 3 C-Atomen.

Bevorzugte Reste sind:

- R₁: Methyl, Chlormethyl, insbesondere Methyl,
R₂: OH, Me
R₃: OH, (C₁-C₄)-Alkoxy, 2-Hydroxyäthoxy, 4-Hydroxybutoxy, Allyloxy, -NH₂, -NH-NH₂ oder OMe, wobei
Me: Na, K, 1/2 Cu, 1/2 Mg, 1/2 Ca, 1/2 Zn, 1/2 Ni, 1/2 Mn, 1/2 Fe, NH₄, (C₁-C₄)-Alkylammonium, Di-(C₁-C₄)-alkylammonium, Tri-(C₁-C₄)-alkylammonium oder C₆H₅NH₃; wobei für den Fall, daß R₂ bzw. R₃ OMe darstellen, m=0 ist. Besonders bevorzugt für R₃ sind OH, OCH₃, ONa, OK, ONH₄, (C₁-C₄)-Alkylammonium, Di-(C₁-C₄)-alkylammonium, Tri-(C₁-C₄)-alkylammonium, sowie Verbindungen der Formel I, in denen R₂ = R₃ = O sind.
R₄: Wasserstoff
R₅: Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff.

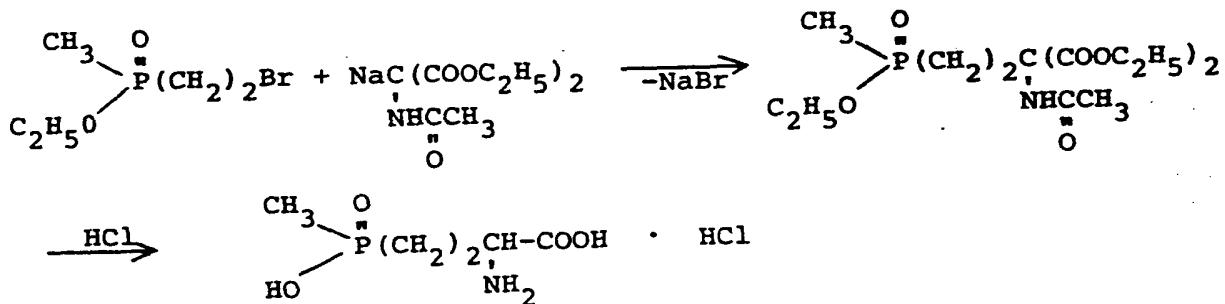
709848/0752

Als Säuren HY kommen vor allem die starken Mineralsäuren wie HCl und H_2SO_4 in Betracht. Doch können die Verbindungen der Formel I Salze auch mit anderen starken Säuren wie HBr, H_3PO_4 , $HClO_4$, HNO_3 u.a. bilden, wobei für zweibasige Säuren $m = 1/2$ sein kann.

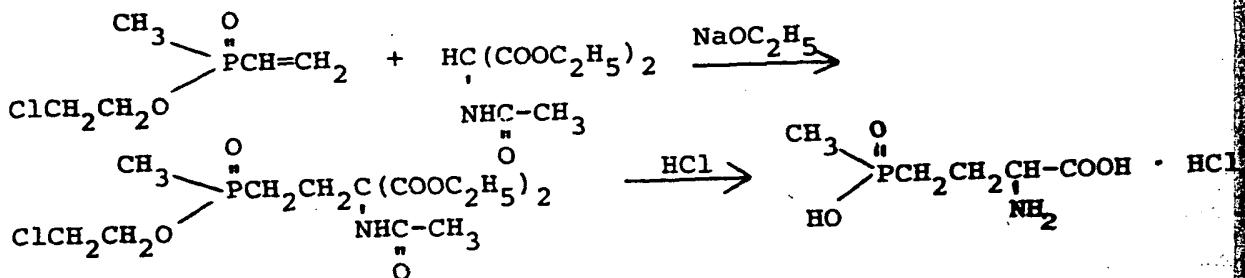
X bedeutet bevorzugt Sauerstoff.

Einige Verbindungen der Formel I sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind literaturbekannt (DT-PS 116.236, Rocz.Chem. 49, 2129 (1975)), die meisten Verbindungen sind jedoch neu und lassen sich nach analogen Verfahren herstellen (J.Org.Chem. 29, 832 (1964)).

Die Verbindungen der Formel I können z.B. durch nukleophile Substitution von Halogenäthylphosphinsäureestern mit Acetamino-malon-säureestern in Gegenwart molarer Mengen einer starken Base und anschließende Verseifung und Decarboxylierung des entstandenen Zwischenprodukts hergestellt werden (JA- Anm. 7 391 019):

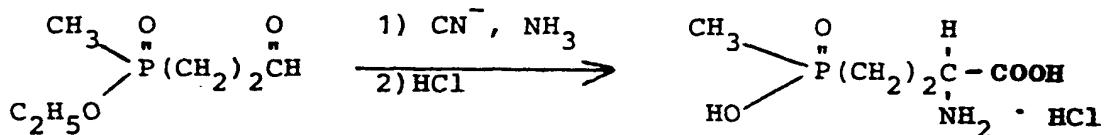


xy,
e,
3-Amino-3-carboxy-propyl-phosphinsäure kann auch durch Addition von Acetylaminomalonsäureestern an Vinylphosphinsäureester in Gegenwart katalytischer Mengen einer starken Base und anschließend Verseifung des Adduktes dargestellt werden:



709848/0752

Als weitere Methode zur Darstellung der Verbindungen der Formel I kommt z.B. die Streckersche Synthese in Betracht



Aus den Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach an sich bekannten Verfahren, z.B. Veresterung, Alkylierung, Acylierung, Salzbildung oder durch Amidierung, weitere Derivate der Formel I herstellen.

Als Verbindungen der Formel I kommen z.B. in Betracht:

*(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1-methyl-phosphinsäure sowie deren
 Monoammonium-, Mononatrium-, Monokalium-, Monolithium-, Diammonium-, Dinatrium-,
 Magnesium-, Zink-, Kupfer-, Monomethylammonium-, Monopropylammonium-,
 Mono (diisopropylammonium-), Monobutylammonium-, Monoallylammonium-,
 Mono (diäthanolammoniumsalze, bzw. die entsprechenden Di-Salze; dessen
 Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydroperchlorat oder Hydrogensulfat,*

(3-Amino-3-carboxy)-propyl-17-methyl-thiophosphinsäure sowie deren Mononatrium-, Monokalium-, Dinatrium-, Monomethylammonium- oder Mono(diisopropylammonium)salze, dessen Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrogensulfat oder Perchlorat;

(3-Amino-3-cyclohexylcarbonyl)-propyl-1⁷-methylphosphinsäure
deren Hydrochlorid, Natrium- oder Ammoniumsalz;

$\text{[(3-Amino-3-allyloxycarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,}$

(3-Amino-3-propoxycarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure.

(3-Amino-3-(2-chloräthoxycarbonyl)-propyl-1⁻-methylphosphinsäure.

/-(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1 β -methylphosphinsäure.

(3-Amino-3-carbo-n-butoxy)-propyl-1- $\bar{\gamma}$ -methylphosphinsäure

/-(3-Amino-3-carbo-n-hexyloxy)-propyl-17-methylphosphinsäure

sowie deren Natrium-, Kalium-, Diisopropylammonium- oder Butyl-

ammoniumsalz, deren Hydrochlorid oder Perchlorat;

(3-Amino-3-carboethoxy)-propyl-1-methyl-thiophosphinsäure, der n-Natrium- oder Propylammoniumsalz;

709848/0752

(3-Amino-3-methylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-dimethylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-di-n-butylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-allylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-propylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-N-morpholinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-N-pyrrolidinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-N-piperidinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure
(3-Amino-3-Anilinocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure,
(3-Amino-3-carbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Natrium-, Ammonium- oder Diäthylammoniumsalz oder deren Hydrochlorid,
(3-Amino-3-dibutylcarbamido)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Natrium- oder Butylammoniumsalz oder deren Hydrochlorid,
(3-Amino-3-thiocarboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Mononatrium-, Dinatrium-, Monoammonium- oder Diammoniumsalz,
(3-Amino-3-benzylaminocarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure, sowie deren Ammonium- oder Natriumsalz,
(3-Amino-3-äthylmercaptopcarbonyl)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Natrium-, Ammonium- oder Diäthanolammoniumsalz,
(3-Acetylamino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Mononatrium-, Dinatrium-, Monoammonium- oder Diammoniumsalz, oder deren gemischten Anhydrid mit Essigsäure,
(3-Dimethylcarbamoylamino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Mononatrium-, Monokalium-, Monoammonium-, Dinatrium-, Di-
ammonium-, Mono(dimethylammonium)- oder Mono(diisopropylammonium) salz,
(3-Dimethylcarbamoyl-amino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Monobutylammoniumsalz,
(3-Carbamoylamino-3-carboxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, deren Mononatrium-, Monoammonium- oder Di-(butylammonium)-Salz,
(3-Carbamoylamino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure, oder deren Diäthylammoniumsalz,
(3-Thiocarbamoylamino-3-carboäthoxy)-propyl-17-methylphosphinsäur ,
709848/0752

/-(3-Amino-3-methyl-3-carboxy)-propyl- \u2177 -methylphosphins\u00e4ure, sowie
deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Monoammoniumsalz,

/-(3-Benzoylamino-3-carbophenoxy)-propyl- \u2177 -methylphosphins\u00e4ure,
sowie deren Natrium- oder Diethanolammoniumsalz,

/-(3-Formylamino-3-carboxy)-propyl- \u2177 -methylphosphins\u00e4ure, sowie
deren Mononatrium-, Dinatrium- oder Mono(diethanolammonium)salz,
sowie die entsprechenden Derivate der Chlormethyl- bzw. Trifluor-
methyl(3-amino-3-carboxy-propyl-1)-phosphins\u00e4ure.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine sehr gute und sehr
breite herbizide Wirksamkeit gegen zahlreiche monokotyle und di-
kotyle, einj\u00e4hrige und mehrj\u00e4hrige Unkr\u00e4uter vieler botanischer
Familien. Diese Eigenschaft der Wirksamkeit gegen die verschie-
densten Unkrautarten, die meist vergesellschaftet vorkommen, er-
offnet die M\u00f6glichkeit, die erfindungsgem\u00e4\u00dften Verbindungen zur
Bek\u00e4mpfung unerw\u00fcnschten Pflanzenwuchses einzusetzen, z.B. an
Wegr\u00e4ndern, in Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen oder gegen
Wasserpflanzen. Die Verbindungen k\u00f6nnen aber auch mit Vorteil in
ein- oder mehrj\u00e4hrigen landwirtschaftlichen Kulturen eingesetzt
werden, insbesondere wenn durch die Art der Applikation und/oder
das Alter der Kulturpflanzen sichergestellt ist, da\u00d3 die Kultur-
pflanzen bzw. ihre empfindlichen Teile nicht mit den herbiziden
Substanzen in Ber\u00fchrtung kommen und damit keinen Schaden nehmen.
Beispiele daf\u00fcr sind Plantagen, Baumkulturen, Rebanlagen u.ergl.

709848/0752

Da eine Anwendung in Nutzkulturen vor dem Auflaufen den Kulturpflanzen nur geringen oder keinen Schaden zufügt, kann man sie gegen Unkräuter noch vor dem Auflaufen der Saat bzw. vor der Aussaat oder nach der Ernte einsetzen.
Sie sind aber auch gegen bei der Ernte störenden Pflanzengewuchs der Nutzpflanze selbst einsetzbar (Baumwolle, Kartoffeln).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Unkrautbekämpfung.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe gemäß der allgemeinen Formel I zu 2 - 95 %. Da die Wirkstoffe zum Teil wasserlöslich sind, können sie vorteilhaft als wässrige Lösungen eingesetzt werden. Andernfalls können als emulgierbare Konzentrate, benetzbare Pulver und versprühbare Lösungen in den üblichen Zubereitungsformen angewendet werden, sofern sie nicht selbst wasserlöslich sind.

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl- oder Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutynaphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Xylool oder auch höhersiedenden Aromaten erhalten.

Um in Wasser gute Suspensionen oder Emulsionen zu erreichen, werden weiterhin Netzmittel aus der obengenannten Reihe eingesetzt.

Versprühbare Lösungen, wie sie vielfach in Sprühdosen gehandelt werden, enthalten den Wirkstoff in einem organischen

Lösungsmittel gelöst, daneben befindet sich z.B. als Treibmittel ein Gemisch von Fluorchlorkohlenwasserstoffen.

Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z.B. zwischen etwa 10 % und 80 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 60 %.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußereren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann in weiten Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,1 kg/ha und 10 kg/ha Aktivsubstanz, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 0,3 und 3 kg/ha.

709848/0752

Beispiel 1:

(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1⁷-methyl-phosphinsäure-hydrochlorid

n. 22 g (0,164 Mol) Methyl-vinyl-phosphinsäureäthylester und 35 g (0,161 Mol) Acetaminomalonsäurediäthylester werden zusammen auf 80°C erwärmt und nach Entfernen des Heizbades mit 3-5 ml einer 2 %igen äthanolischen Natriumäthylatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten steigt die Reaktionstemperatur auf 90° - 95°C an. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch ca. 4 Stunden bei 80° - 85°C nachgerührt.
en- Das ölige Reaktionsprodukt wird mit 500 ml 25 %iger Salzsäure
rn versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Ein-
dampfen der Reaktionslösung unter Vakuum bleiben 38 g (92 % d.
- Th.) (3-Amino-3-carboxy)-propyl-1⁷-methyl-phosphinsäure-
nen hydrochlorid zurück. Das Produkt schmilzt bei 194° - 198°C
unter Zersetzung (Lit. Fp.: 195° - 198°C, DL 116.236).

Beispiel 2:

(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1⁷-methylphosphinsäure

Zu einer Lösung von 220 g (1,01 Mol) (3-Amino-3-carboxy)-propyl-1⁷-methylphosphinsäure-hydrochlorid in 1,2 l 80 %-igem Äthanol werden bei ca. 25° C 120 g (2,07 Mol) Propylenoxid getropft. Die Reaktionstemperatur wird während des Zutropfens auf ca. 25 - 30° C gehalten. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 0° C abgekühlt. Nach ca. 3 - 4 Stunden saugt man den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit 94 %-igem Äthanol nach und trocknet das Produkt bei 100° C im Vakumschrank. Man erhält 163 g (89 % d.Th.) (3-Amino-3-carboxy)-propyl-1⁷-methylphosphinsäure. Die Aminosäure schmilzt bei 229 - 231° C (Lit.: 241 - 242° C, ROCZ, Chem. 49, 2129 (1975)) unter Zersetzung.

709848/0752

Beispiel 3:

$\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure-kupfersalz}$

18,1 g (0,1 Mol) $\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure}$ werden in 100 ml Wasser bei 70° C gelöst und zusammen mit 11,5 g (0,1 Mol) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das hellblaue Salz abgesaugt. Man erhält 17,5 g (72 % d.Th.) $\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure-kupfersalz}$, das bei 257 - 258° C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 4:

$\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure-dinatriumsalz}$

Zu einer Lösung von 18,1 g (0,1 Mol) $\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure}$ in 100 ml Wasser tropft man bei 70° C eine Lösung von 8 g (0,2 Mol) NaOH in 20 ml Wasser. Das Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck abdestilliert, und der Rückstand bei 80° C unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 21,8 g (97 % d.Th.) $\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure-dinatriumsalz}$, das bei 300° C unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 5:

$\text{/(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure}$

In eine Aufschlämmung von 100 g (0,46 Mol) $\text{/(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\gamma}\text{-methylphosphinsäure-hydrochlorid}$ in 500 ml Methanol wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf 60° C an, und es entsteht eine klare Lösung. Man lässt 1 Stunde bei 60° C nachröhren, dampft das Methanol unter Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit 300 ml frischem Methanol und leitet nochmals 4 Stunden Chlorwasserstoff durch die Reaktionslösung. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in 150 ml Methanol aufgenommen, und das Lösungsmittel erneut abdestilliert. Dieser Arbeitsgang wird noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wird schließlich in 500 ml Methanol aufgenommen und mit so viel Propylenoxid versetzt, bis in der Lösung keine Chloridionen mehr

709848/0752

nachgewiesen werden können. Man läßt über Nacht bei 0° C stehen, saugt das ausgefallene Produkt ab und erhält nach Trocknung 70 g (78 % d.Th.) Methylester, der nicht ab 105° C zersetzt.

Beispiel 5a:

$\text{[(3-Amino-3-carboäthoxy)-propyl-1}\bar{\text{7}}\text{-methylphosphinsäure-hydrochlorid]}$

In eine Aufschlämmung von 21,75 g (0,1 Mol) $\text{[(3-Amino-3-carboxy)-propyl-1}\bar{\text{7}}\text{-methylphosphinsäure-hydrochlorid}$ in 100 ml Äthanol wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Reaktionstemperatur steigt dabei auf 74° C an. Man läßt noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachröhren. Anschließend wird das überschüssige Äthanol abgezogen, der Rückstand mit 100 ml frischem Äthanol versetzt und nochmals 4 Stunden Chlorwasserstoffgas bei 75° C durch die Reaktionslösung geleitet. Danach filtriert man von ungelösten Anteilen ab, dampft das Lösungsmittel unter verminderter Druck ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhält 21 g (85 % d.Th.) Äthylesterhydrochlorid. Das Produkt ist glasartig und stark hygroskopisch, so daß ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Beispiel 6:

$\text{[(3-Amino-3-carbamido)-propyl-1}\bar{\text{7}}\text{-methylphosphinsäure]}$

15 g (0,768) $\text{[(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-1}\bar{\text{7}}\text{-methylphosphinsäure}$ werden in einem Druckkolben unter Eiskühlung mit 100 ml einer mit Ammoniakgas gesättigten Methanolösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel und den überschüssigen Ammoniak ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhält 12 g (87 % d.Th.) $\text{[(3-Amino-3-carbamido)-propyl-1}\bar{\text{7}}\text{-methylphosphinsäure}$ die bei 245° C unter Zersetzung schmilzt.

2717440

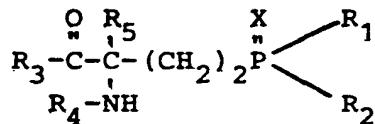
Beispiel 7:

(3-Amino-3-carbanilido)-propyl- $\text{\textit{i}}$ -methylphosphinsäure

19,5 g (0,1 mol) $\text{[(3-Amino-3-carbomethoxy)-propyl-17-methylphosphinsäure}$ werden mit 30 g (0,32 Mol) Anilin vermengt und unter Abdestillieren von Methanol 5 Stunden auf 140° C erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrt der Rückstand zu einer lackartigen braunen Masse, die viermal mit 50 ml Benzol ausgekocht wird. Der Rückstand wird mit wenig Wasser angeteigt und geht dabei in Lösung. Nach einigen Minuten kristallisiert das Anilid aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 9,3 g (40 % d.Th.) Anilid, das bei 253 - 254° C unter Zersetzung schmilzt.

In analoger Weise wie nach den Beispielen 1 - 7 erhält man folgende Verbindungen:

Tabelle 1:



(R₁ = CH₃, R₄ = R₅ = H, X = O)

Beispiel Nr.	R ₂	R ₃	Fp. (°C)	hergestellt nach Bei- spiel
8	O ⁻ Na ⁺	OH	165 – 170	4
9	O ⁻ N ⁺ H ₃ CH(CH ₃) ₂	OH	105	4
10	O ⁻ N ⁺ H ₃ n-C ₄ H ₉	OH	192 – 193	4
11	O ⁻ N ⁺ H ₄	O ⁻ N ⁺ H ₄	+)	4
12	OH	OC ₂ H ₅	74	5
13	OH	OC ₄ H ₉ (n)	165 – 166	5
13a	Hydrochlorid von 13		+)	5a
14	OH	OCH ₂ CH ₂ OH	+)	5

709848/0752

Tabelle 1 (Fortsitzung):

Bispiel Nr.	R ₂	R ₃	Fp (°C)	hergestellt nach Beispiel
15	OH	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+)	5
16	OH	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	147 - 149	5
17	OH	NHNH ₂	189	6

+) stark hygroskopisch, Schmelzpunkt nicht bestimmbar

Beispiel 18

3-Methyl-3-amino-3-carboxy- γ -propyl-(1)-methylphosphinsäure

136 g (1 Mol) Methanphosphonigsäuremono-n-butylester werden zusammen mit 70 g (1 Mol) Methylvinylketon in Gegenwart von 0,1 g Hydrochinon und 2 ml Tetramethylguanidin 48 Stunden auf 50°C erwärmt. Im Verlauf der Reaktion werden nochmals 5 ml Tetramethylguanidin zugetropft. Anschließend wird unter verminderter Druck destilliert.

Ausbeute: 28,5 g 3-Oxo-butyl-methyl-phosphinsäure-n-butylester,
 $K_{p0,3}$: 130°C

20,6 g (0,1 Mol) dieses Zwischenprodukts werden bei 15°C mit 5,8 ml (0,15 Mol) HCN und 1 ml Triäthylamin vermischt und 24 Stunden stehengelassen. Nach Entfernung des überschüssigen HCN werden 50 ml Äthanol und 34,2 g (0,3 Mol) $(NH_4)_2CO_3$ zugegeben und die Reaktionsmischung 4 Stunden bei 50 bis 55°C und eine halbe Stunde bei 75°C geführt.

Danach läßt man abkühlen, filtriert und engt ein, wobei ein zäher dunkler Rückstand verbleibt. Dieser wird mehrmals mit siedendem Acetonitril extrahiert. Aus den Extrakten kristallisieren 5,8 g 5-Methyl-5- γ -B-(n-butyl-methanphosphonyl)-äthyl-hydantion aus.

5,8 g (0,021 M 1) des entstandenen Hydantins wird mit 100 ml 1n NaOH im Autoklav auf 150°C 1,5 Stunden erhitzt. Danach wird mit HCl angesäuert und zur Trockne eingedampft.

Das entstandene Hydrochlorid der $\text{[3-Methyl-3-amino-3-carboxy]-propyl-(1)-methylphosphinsäure}$ wird durch Extrahieren mit 99,5 %igem Alkohol von den anorganischen Salzen getrennt. Nach Einengen bis zur Trockene und Aufnehmen in 70 %igem Alkohol kristallisieren 2,5 g der $\text{[3-Methyl-3-amino-3-carboxy]-propyl-(1)-methylphosphinsäure}$ nach Freisetzen der Aminogruppe mit Propylenoxid mit einem Mol Kristallwasser aus (Fp. 169°C).

Formulierungsbeispiel:

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

25 Gew.-Teile Wirkstoff
64 Gew.-Teile kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff
10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium
und 1 Gew.-Teil oleylmethyltaurinsaures Natrium als
Netz- und Dispergiermittel

mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

BIOLOGISCHE BEISPIELEBeispiel I: (Nachauflaufanwendung)

Samen der verschiedensten Unkräuter aus zahlreichen botanischen Gruppen werden in Töpfen ausgesät und unter geeigneten Gewächshausbedingungen 3 - 5 Wochen bis zur Größe von 3 - 12 cm je nach Pflanzenart angezogen. Anschließend wird die als Spritzpulver formulierte Verbindung aus Beispiel (1) in verschiedenen Dosierungen auf die Pflanzen gesprüht. Nach 14 Tagen Standzeit im Gewächshaus wird die Wirkung der Präparate visuell bonitiert.

Neben den aus Samen angezogenen Pflanzen werden auch 3 mehrjährige Ungräser in die Versuche miteinbezogen, die weltweit wirtschaftlich außerordentlich bedeutsame Schadunkräuter darstellen, nämlich Quecke (*Agropyron*), Bermudagrass (*Cynodon*) und *Cyperus rotundus*.

Von diesen genannten Pflanzenarten werden Rhizomstücke in Töpfe umgepflanzt und 5 - 6 Wochen im Gewächshaus angezogen, bis die Pflanzen eine Größe von 12 - 15 cm erreicht haben. Dann werden sie mit den erfindungsgemäßen Verbindungen überspritzt. Die Erfolgsbonitur erfolgt nach 14 Tagen.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle I zusammengefaßt, wobei die Bonitur nach dem Schema von Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92 - 94) vorgenommen wird (s. Boniturschema). Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Verbindung wichtige, wirtschaftlich bedeutsame Unkrautarten, insbesondere so bedeutende Unkräuter wie *Ipomoea* und andere Dikotyle, sowie auch mehrjährige Ungräser wie *Cyperus rotundus* mit sehr gutem Erfolg bekämpft.

709848/0752

- 18 -
19

2717440

Boniturschema:

W rtzahl	Schadwirkung in % an Unkräutern		Kulturpflanzen		
	100		0	bis	2,5
2	97,5	bis <100	> 0	bis	2,5
3	95	bis <97,5	> 2,5	bis	5
4	90	bis <95	> 5	bis	10
5	85	bis <90	> 10	bis	15
6	75	bis <85	> 15	bis	25
7	65	bis <75	> 25	bis	35
8	32,5	bis <65	> 35	bis	67,5
9	0	bis <32,5	> 67,5	bis	100

709848/0752

Tabelle 1:

Biologische Wirkung im Nachauflaufverfahren

Verbin- dung (Beispiel)	Dosis (kg/ha A.S.)	P f l a n z e n a r t										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	2,5	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1
	0,6	2	2	1	2	1	2	6	4	1	3	1
9	2,5	1	2	2	1	1	2	1	1	1	1	1
	0,6	2	5	2	3	2	2	4	4	4	3	1
4	2,5	1	4	1	2	1	1	1	2	1	1	1
	0,6	2	3	2	4	1	2	4	4	1	6	2
8	2,5	1	3	1	1	1	1	1	2	1	1	1
	0,6	4	5	2	3	1	1	3	1	2	1	1
10	2,5	1	1	2	1	1	2	1	3	1	1	1
	0,6	1	4	2	3	1	4	1	4	1	2	1
3	2,5	1	1	1	5	5	4	6	6	1	5	—
	0,6	1	1	2	7	5	7	8	8	4	8	—
5	2,5	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	2
	0,6	1	1	1	2	1	6	7	7	4	7	7
11	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	0,6	1	3	1	1	1	5	6	6	1	3	4
12	2,5	1	1	1	2	1	4	3	1	1	2	4
	0,6	1	5	1	1	1	7	7	8	4	7	7
13	2,5	1	1	1	1	1	4	6	5	1	1	4
	0,6	1	1	2	1	1	5	8	8	2	8	8
17	2,5	1	1	1	1	1	4	7	5	1	1	8
	0,6	2	1	5	1	2	8	8	—	1	8	—
6	2,5	1	1	1	1	1	1	7	4	1	1	1
	0,6	1	1	1	1	1	6	8	8	2	8	7
16	2,5	1	1	1	1	1	3	7	6	1	1	2
	0,6	1	1	2	1	1	6	8	8	1	7	7
14	2,5	1	1	1	1	1	3	6	7	1	1	5
	0,6	1	1	2	1	1	7	8	—	2	7	8

709848/0752

- 16 -
21

2717440

Verbin- dung (Beispiel)	Dosis (kg/ha A.S.)	P f l a n z e n a r t											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	2,5	1	1	1	1	1	5	7	8	1	3	6	1
	0,6	2	3	6	1	1	8	-	-	-	-	-	-
1	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
	0,6	1	1	2	3	1	1	6	4	1	3	3	3
7	4,0	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
18	2,5	3	4	6	5	1	5	7	-	5	-	-	3
	0,6	3	5	7	6	1	6	8	-	7	-	-	4

Zeichenerklärung:

Pflanzenart

- 1 = Sinapis
- 2 = Matricaria
- 3 = Chrysanthemum
- 4 = Stellaria
- 5 = Amaranthus
- 6 = Ipomoea
- 7 = Avena
- 8 = Alopecurus
- 9 = Setaria
- 10 = Poa
- 11 = Lolium
- 12 = Echinochloa
- A.S. = Aktivsubstanz

709848/0752